Übungen zur Vorlesung: Einführung in die Physikalische Chemie II

abzugeben bis Montag, den 21. 6. 1999 Blatt 8

Aufgabe 1: Das Standardpotential einer Chlorelektrode ist 1,366 V. Der HCl- Partialdruck über einer 1-normalen HCl-Lösung ist $2{,}96 \cdot 10^{-7}$ atm. Wie groß ist die Gleichgewichtskonstante K_p für die Reaktion $H_2 + Cl_2 = 2\,HCl$?

Aufgabe 2: Das Standardpotential einer Kupferelektrode, die in eine Cu^{++}-Salzlösung eintaucht, ist 0,340 V. Das Standardpotential einer Kupferelektrode, die in eine Cu^{+}-Salzlösung eintaucht, ist 0,513 V. Wie groß ist die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion $Cu + Cu^{++} = 2\,Cu^{+}$? ($K = a^2_{Cu^+} / a_{Cu^{++}}$)

Aufgabe 3: Wie groß ist die Spannung einer Kette ohne Überführung, bestehend aus folgenden zwei Wasserstoffelektroden:

$Pt;H_2(1\ atm)\ |\ HCl_{aq}(0{,}01\text{-molar})\ |\ KCl\text{-Heber}\ |\ NaOH_{aq}(0{,}01\text{-molar})\ |\ H_2(1\ atm);Pt$?

Welche Elektrode ist positiv? Die mittleren Aktivitätskoeffizienten der 0,01-molaren Lösungen sind 0,90.

Aufgabe 4: Die Spannung der Zelle (ohne Überführung):

$Pt;\ H_2(1\ atm)\,|\,HCl_{aq}(0{,}001\text{-molar})\,|\,AgCl_{fest}\,|\,Ag\,|\,AgCl_{fest}\,|\,HCl_{aq}(0{,}1\text{-molar})\,|\,H_2(1\ atm);\ Pt$

ist 0,227 V bei 298 K. Wie groß ist der Aktivitätskoeffizient der Ionen in der 0,1-molaren Lösung? (Rechnen Sie für die 0,001-molare Lösung mit der Debye- Hückel- Theorie.)

1) Potential der Chlorelektrode: $E = \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{p_{Cl_2}}}{a_{Cl^-}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+} a_{Cl^-}}{p_{HCl}} \cdot \sqrt{K_p}$

mit $K_p = \frac{p_{HCl}}{p_{H_2} \cdot p_{Cl_2}}$

$$\Rightarrow 1{,}366 = 0{,}059 \log \frac{1 \cdot 1}{2{,}96 \cdot 10^{-7}} \sqrt{K_p} \quad \Rightarrow \log K_p \approx 34 \Rightarrow K_p \approx 10^{34}.$$

2) I: $Cu \rightleftarrows Cu^+ + e^-$: $E_1 = 0{,}059 \log a_1 + 0{,}513 \;\hat{=}\; \Delta G_1$

II: $Cu \rightleftarrows Cu^{++} + 2e^-$: $E_2 = \frac{0{,}059}{2} \log a_2 + 0{,}340 \;\hat{=}\; \frac{\Delta G_2}{2}$

$2 \cdot$ I $-$ II: $Cu \rightleftarrows 2Cu^+ - Cu^{++}$ oder

$$Cu + Cu^{++} = 2Cu^+ \quad : \Delta G = 2\Delta G_1 - \Delta G_2 \;\hat{=}\; 2E_1 - 2E_2$$

Im Gleichgewicht $\Delta G = 2E_1 - 2E_2 = 0 \Rightarrow$

$$0{,}059 \log a_1 + 0{,}513 = \frac{0{,}059}{2} \log a_2 + 0{,}340$$

$$\log a_1^2/a_2 = \frac{2}{0{,}059}(0{,}340 - 0{,}513) = -5{,}86 \Rightarrow a_1^2/a_2 = K = 1{,}38 \cdot 10^{-6}.$$

3) Das Potential der Elektrode mit HCl ist positiv gegenüber dem Pot. der Elektrode mit NaOH, weil in der HCl-Lösung die H^+-Ionenaktivität größer ist.

Potential einer Wasserstoffelektrode $E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{\sqrt{p_{H_2}}} \Rightarrow$

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}(0{,}01 \text{ molare HCl})}{a_{H^+}(0{,}01 \text{ molare NaOH})} = \frac{RT}{F} \ln \frac{0{,}01 \cdot 0{,}90}{\frac{K_W}{0{,}01 \cdot 0{,}9}} \quad \text{mit } K_W = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = 10^{-14}$$

$$\Rightarrow \Delta E = 0{,}059 \log (0{,}009^2 \cdot 10^{14}) = 0{,}059 \log (8{,}1 \cdot 10^9) = 0{,}585 \text{ Volt}.$$

4.) Aus der Vorlesung ist bekannt:

$E_{Kette} = 0{,}059 \log \frac{c_1^2 \cdot f_1^2}{c_2^2 \cdot f_2^2}$ mit f_1 und f_2 = Aktivitätskoeff. in den beiden HCl-Lösungen.

Berechnung von f_2: Ionenstärke $I_c = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i = 0{,}001$

$$\log f_2 = -0{,}509 \sqrt{0{,}001} = -0{,}0161 \Rightarrow f_2 \approx 0{,}96$$

$$\Rightarrow 0{,}227 = 0{,}059 \log 0{,}1^2 \cdot f_1^2 - 0{,}059 \log 0{,}001^2 \cdot 0{,}96^2$$

$$= 0{,}118 \log 0{,}1 + 0{,}118 \log f_1 + 0{,}3559$$

$$0{,}227 + 0{,}118 - 0{,}356 = 0{,}118 \log f_1 \Rightarrow \log f_1 = -0{,}093 \Rightarrow f_1 = 0{,}81$$